

1/3 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1976-93187X [50]

PR - JP19750047420 19750421; JP19790001885 19750425

TI - Ammonium sulphate prodn. from sulphurous exhaust gases - by adsorption in aq. ammonium sulphate and phosphate, oxidn. and addn. of ammonia

IW - AMMONIUM SULPHATE PRODUCE SULPHUROUS EXHAUST GAS ADSORB AQUEOUS AMMONIUM SULPHATE PHOSPHATE OXIDATION ADD AMMONIA

PA - (CHIY ) CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO

PN - JP51122699 A 19761026 DW197650.000pp

- JP57027041B B 19820608 DW198226.000pp

ORD - 1976-10-26

IC - B01D53/34 ; C01B17/74 ; C01C1/24

FS - CPI

DC - C04 E35 J01

AB - J51122699 Continuous, easy and economical recovery of ammonium sulphate from sulphurous exhaust gas is effected by (a) absorbing SO<sub>2</sub> in exhaust gas using ammonium sulphate-phosphate aq. soln. of pH 6.5-2.5 as absorbing soln. utilising its pH buffer action, and oxidising it into sulphuric acid, (b) activating the soln. by neutralising (part) of the absorbing liq. with ammonia simultaneously with or after the oxidn. treatment, (c) concentrating part of the neutralised treating liq. and recovering ammonium sulphate as crystals, and (d) recycling the part not treated with ammonia of treating liq. of (a), the rest of treating liq. of (b) after transfer to the ammonia recovering process and the mother liquor in process (c) after recovery of ammonium sulphate to process (a).



昭和50年 4 月 2 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称  
アリウムサン ガンモウハイ リニウム  
亜硫酸ガス含有排ガスから硫酸  
アンモニウムを回収する方法

2. 発明者  
住所 千葉県柏市中央2-2-14  
氏名 麻 蓮 悦 男 (外2名)

3. 特許出願人  
住所 神奈川県横浜市鶴見区鶴見町1580  
名称 (328) 千代田化工建設株式会社  
代表者 玉 置 明 啓

4. 代理人  
東京都港区西新橋1-18-6 童宝ビル  
(5985) 井堀士 田 丸  
電話 (502-1526 替)

方式 審 査 50 047420

明 細 書

1. 発明の名称  
亜硫酸ガス含有排ガスから硫酸アンモニウム  
を回収する方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 亜硫酸ガスを含む排ガスを pH 4.5 ~ 2.5 の硫酸アンモニウム—硫酸アルカリ水溶液と接触させ排ガス中の亜硫酸ガスを吸収した後、空気または酸素により吸収した亜硫酸を酸化して硫酸とする工程；
- (2) 酸化処理と同時に、あるいは酸化処理の後に吸収液の一部または全部をアンモニアで中和して溶液を賦活する工程；
- (3) 中和した処理液の一部を抜き出し濃縮して硫酸アンモニウムを晶出して回収する工程；
- (4) 前記(1)の処理液中アンモニア処理しない部分、前記(2)の処理液中アンモニア回収工程に送った残部および(3)の工程における硫酸アンモニウム回収後の母液を前記(1)の工程

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 51-122699

④ 公開日 昭51.(1976)10.26

② 特願昭 50-47420

② 出願日 昭60.(1975)4.21

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 745141

745141

73054A

74044A

⑤ 日本分類

15 L212

13 MA11

13 B611

15 B121

⑤ Int.Cl<sup>2</sup>

C01C 1/24

B01D 53/34

B01D 53/16

C01B 17/74

に再循環する工程；

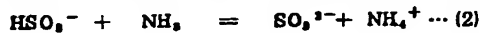
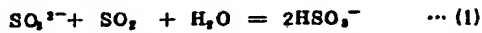
以上の工程により連続的に処理することを特徴とする硫酸アンモニウム—硫酸アルカリ水溶液を吸収剤とする亜硫酸ガスを含む排ガスから硫酸アンモニウムを回収する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は亜硫酸ガスを含む排ガスを硫酸アンモニウム—硫酸アルカリ水溶液に接触させ、亜硫酸ガスを効率良く固定化して排ガスを浄化し、この吸収した亜硫酸ガスを酸化した後、アンモニアで中和して得た硫酸アンモニウムを濃縮、晶出させる硫酸アンモニウム—硫酸アルカリ塩水溶液を吸収剤とする亜硫酸ガスを含む排ガスから脱硫により硫酸アンモニウムとして回収する方法に関するものである。

公害防止を目的として排ガス中の亜硫酸ガスを除去する方法として種々の方法が提案されている。その中に亜硫酸ガス含有排ガスからの湿式法による硫酸アンモニウム製造法がある。公知の硫酸アンモニウムを得る湿式法は、亜硫酸

アンモニウム溶液を吸収溶液として用いて亜硫酸ガスを(1)の反応により吸収させて酸性亜硫酸塩とし、これをアンモニアで中和し、(2)式の如く亜硫酸アンモニウムにもどし、その一部は空気で酸化し、(3)式の反応により硫酸アンモニウムとする方法である。



しかるにこの方法では吸収溶液の pH が 6 以上になると少量のアンモニアの揮発が起こり、亜硫酸ガスとの気相反応で亜硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの微粒子を形成し白煙を生ずる。一方、溶液の pH が 6 以下では白煙はほとんど生じないが、亜硫酸ガスの吸収率が低下するという欠点がある。この白煙の微粒子は処理ガス量が多いとかなり目立ち、付近の視界を著しく妨害する白煙公害が発生する。この白煙を水洗で除くことはかなり困難であり、コットレルの如き効率の高い集塵器を用いる必要がある。

- 5 -

2.5 の吸収溶液として用い、吸収工程で亜硫酸ガス含有排ガスを接触させ排ガス中の亜硫酸ガスを効率良く固定して白煙の発生がない状態で浄化すると共に、この亜硫酸ガスを吸収した溶液を空気または酸素により酸化し硫酸分とし；(B)(A)の工程の処理液の一部または全部をアンモニアで中和すると同時に溶液の賦活を行なう；(C)中和工程の処理液の一部を抜き出し硫酸アンモニウム回収工程に、残部は吸収工程へ循環する；(D)硫酸アンモニウムの回収工程では、硫酸アンモニウムを濃縮により結晶として取り出し、母液は吸収工程に再循環させる。以上の工程からなることを特徴とする硫酸アンモニウム—磷酸アルカリ塩水溶液を吸収剤とする亜硫酸ガス含有排ガスから硫酸アンモニウムを回収する方法である。

本発明の方法によると吸収溶液中の亜硫酸組成濃度が低く、しかも硫酸アンモニウム—磷酸塩水溶液の pH 緩衝効果により溶液 pH 値の変化が小さいので、白煙の発生がなく亜硫酸ガス

一般にコットレル内のガス流速は毎秒 1 m 以下が通常であるから、大量の排ガスを処理する場合には集塵器が巨大なものとなり、建設費の割高を招く原因となつている。

pH 4 ~ 10 の亜硫酸アンモニウム溶液を吸収溶液に用いて白煙発生を抑制する方法も特公昭 48-43416 に提案されているが、結局亜硫酸ガスの中和吸収を(1)の反応により行なつているので、白煙の発生し易い pH 6 以上では亜硫酸組成濃度を下げて、換言すれば吸収溶液の亜硫酸アンモニウム溶液濃度を下げて白煙の発生を抑制している。従つてこの方法では白煙発生の抑制を亜硫酸吸収効率やその吸収能力を犠牲にして補つてゐるに過ぎない。

本発明は上記課題事項をことごとく解決した亜硫酸ガスを含む排ガスを容易かつ経済的に脱硫により硫酸アンモニウムとして回収する方法を提供するものである。

本発明の方法は、(A)硫酸アンモニウム—磷酸塩水溶液の pH 緩衝性を利用し、pH 4.5 ~

- 4 -

の吸収を効率良く行なうことができる。

本発明に使用する吸収溶液は pH 4.5 ~ 2.5、硫酸アンモニウム—磷酸塩水溶液より成る。磷酸塩の磷酸成分は正磷酸及びピロ磷酸の単独または混合の磷酸成分が用いられる。またアルカリ成分としては Li, K, Na, Rb, Cs 及び NH<sub>4</sub> の単独またはこれらの組合せによる混合物若しくは混合塩である。工業的には正磷酸の NH<sub>4</sub>, K, Na の各塩の単独またはこれらの組合せが実用的であり、また製品の硫酸アンモニウムの用途が肥料の場合には NH<sub>4</sub>, K, Na の各塩の単独またはこれらの組合せによる混合物がより好ましい。

吸収溶液の硫酸アンモニウム濃度は特に制限的でない。スタートアップ時の溶液では全く含有していなくとも何等支ええない。定常運転時には硫酸アンモニウムの濃度は 0.1 モル/l から操作条件下で飽和状態で結晶未析出迄の濃度範囲であるが、より好ましくは 0.5 ~ 5 モル/l の濃度が用いられる。溶液中の硫酸ア

ンモニウムの濃度が希薄な場合には当然の事ながら硫酸アンモニウム晶析による回収工程での負荷が大きく経済的ではない。従つて回収工程に送るには或る程度以上の濃度に達したものを取出すのが望ましい。

吸収溶液中の組成硫酸濃度は0.001モル/ℓ以上が必要であり、操作条件下で硫酸アンモニウム回収工程を含めて硫酸の塩が未析出迄の濃度範囲が用いられる。実用上、硫酸塩濃度は亜硫酸ガスが吸収されて循環吸収溶液に存在する亜硫酸成分の最大濃度より1桁高い程度が良い。循環吸収溶液中の最大亜硫酸組成濃度は処理ガスの種類、吸収溶液のpH値、カチオンの種類、温度などの操作条件により異なるが、0.1モル/ℓ濃度を超えることは無い。吸収溶液の取り扱いpH値が低い時は亜硫酸成分濃度は低くする必要があり、pH値が高くなるとその濃度を高めることができる。本発明ではpHが6の場合でも通常の最大亜硫酸濃度は0.01モル/ℓ以下である。吸収溶液のpH値は溶液中の硫酸

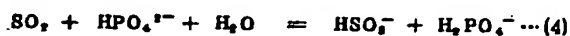
- 7 -

は4.5以下とすることが望ましい。アンモニアの平衡蒸気圧はアンモニア成分濃度と温度が一定の場合、溶液pH7以下に於てはpH値が1下る毎にアンモニア蒸気圧は約 $\frac{1}{10}$ 宛の減少となる。

本発明では亜硫酸ガスの中和吸収に下記に述べる如く硫酸塩が作用して循環吸収溶液中の亜硫酸成分濃度が微量となるので、溶液のpH 2.5～4.5の範囲でしかも白煙の発生を伴なわないで効率よく円滑に排ガス中の希薄な亜硫酸ガスを完全に吸収除去することができる。

排ガス中の希薄亜硫酸ガスの硫酸塩による中和吸収の説明として硫酸成分が正硫酸の場合についてその主反応を記す。

溶液のpHが4.5以上の場合、下記(4)、(5)の反応により



正硫酸一水素塩は亜硫酸ガスと反応して正硫酸二水素塩となり、亜硫酸成分は亜硫酸塩と酸性

成分、硫酸成分（亜硫酸成分）に対するアルカリ成分のバランス比により支配される。

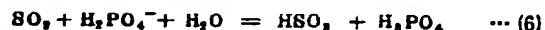
亜硫酸ガスの蒸気圧は溶液のpH値が高い程低くなり、同一の温度で同一の溶液pH値の場合、その蒸気圧は亜硫酸成分濃度に比例する。溶液pH 2.5以上に於ては、亜硫酸成分濃度と温度が一定の場合、亜硫酸蒸気圧は溶液pH値が1下る毎に約 $\frac{1}{10}$ 宛減少する。溶液pH 2.5以下では亜硫酸ガスの中和吸収が不完全となり、亜硫酸ガスの平衡蒸気圧は著しく上昇する。

本発明による吸収溶液では、排ガス中の希薄亜硫酸ガスを硫酸アルカリ塩と反応させ、しかも吸収溶液のpH緩衝性を利用して効果的かつ円滑に亜硫酸ガスを吸収促進させているので、吸収溶液のpHは2.5以上とする必要がある。また上述の如く希薄亜硫酸ガスを効果的に吸収するためには溶液のpHが高い程効果的であるが、溶液pH 7以上では処理排ガス中に炭酸ガスを含むとその影響を受け、しかも少量のアンモニアの揮発を生じるので吸収溶液のpH

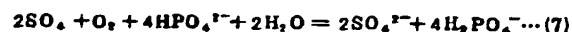
- 8 -

亜硫酸塩となる。

溶液のpHが4.5以下の場合、下記(6)の反応により正硫酸二水素塩が反応して亜硫酸ガスは酸性亜硫酸塩となる。

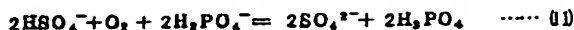
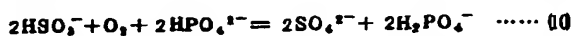
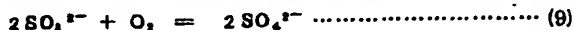


排ガス中に酸素を含む場合あるいは吸収液に溶存酸素を含む場合には、亜硫酸ガスは下記の(7)、(8)の反応により吸収時に1部酸化され、亜硫酸ガスの吸収効率をさらに向上させる要因となる。



吸収と酸化は夫々別の装置で行なう必要はないが、酸化に有効な溶存酸素の溶解度は、亜硫酸ガスの溶解度の影響を受ける為、酸化は吸収とは別工程として行なうのがより効果的である。酸化工程で吹込まれた酸素（または空気中の酸素）は直ちに吸収工程で吸収された亜硫酸と反応して消費され、酸素の溶解度が非常に小さいことによる欠陥を十分カバーし得ることによる。

酸化工程では、吸収工程で吸収した亜硫酸ガスを下記の(9)~(11)の反応によつて酸化し、硫酸成分となし、従つて亜硫酸の蒸気圧は下がる。



酸性溶液中での亜硫酸成分の酸化速度は溶液の pH が高い程速く、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等の金属イオンが触媒作用を示す。また微量の過酸化水素、オゾン、亜硝酸等の酸化剤が触媒作用を効果的に助成することが良く知られている。吸収した亜硫酸ガスの空気酸化の条件によつては、上記の金属イオンやオゾンなどの酸化剤を添加してもよい。また排ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  は亜硫酸ガスの酸化に効果的に作用する。換言すると、操作条件によつては、排ガス中の  $\text{NO}_x$  の同時除去も可能である。

吸収および酸化工程で得られた硫酸成分のために消失した中和吸収能力は、その一部または全部を中和工程で所定量のアンモニアにより賦

活する。アンモニアの吸収は溶液 pH が低い程吸収効率は良い。逆にその値が高くなるとアンモニアは蒸気として放出される様になるが、溶液の pH が 4.5 迄はその弊害は無く効率良く溶液を中和することができる。アンモニアの吹込は酸化塔で行つても、また別にアンモニア中和槽を設けて行なつてもよい。またアンモニアは場合によつては液体アンモニアまたはアンモニア水として加えてもよい。

溶液のアンモニア中和による賦活の主反応は溶液の pH 値により異なり、pH 4.5 迄は(12)式、pH 4.5 以上では(13)式により中和、賦活される。溶液の pH はアンモニアの添加量により調節する。



中和工程の処理液の一部は硫酸アンモニウムを取出すために抜き出し硫酸アンモニウムの回収工程、残部は吸収工程へ再循環する。硫酸アンモニウムの回収工程では硫酸アンモニウムを濃

- 1 1 -

縮して結晶させ取り出す。母液は吸収工程に再循環させるが一部をガス冷却器に循環使用してもよい。硫酸アンモニウムの回収工程へ導入する稀溶液の硫酸アンモニウム濃度は、飽和近くの濃度がこの工程では好ましいが、回収工程以外の工程における濃度は結晶析出抑制及び粘度、比重その他連続運転上の諸条件から前述の如く 0.1 モル/ℓ から操作条件下で飽和近くの結晶未析出迄の濃度範囲がよく、より好ましくは 0.5 ~ 3 モル/ℓ である。

本発明の方法における硫酸アンモニウムの回収工程では亜硫酸蒸気が ppm 以下に保たれているため濃縮、晶析の操作への悪影響は全く無く、また製品硫酸アンモニウムへの悪影響もない。製品硫酸アンモニウムが肥料用の場合、磷酸成分及びカリ成分の混入は肥料成分としてポジティブの要因となるので硫酸アンモニウム晶析時に付随する溶液に対する操作は簡便化される。

また本発明に用いられる亜硫酸ガス含有排ガスは吸収溶液の pH が 4.5 以下で操作されるの

- 1 2 -

で、排ガス中に炭酸ガスが共存しても亜硫酸ガスの吸収効率には全く影響なく、希薄な亜硫酸ガスを含む燃焼ガス、硫酸工場の廃ガス、銅溶解工場から排出される含硫ガス、土硫鉱の燃焼ガス、石油精製のクラウスフィルガスを燃焼したガス等いずれも効率よく処理できる。硫黄含有量 5 % 前後の重油、石炭の燃焼ガス中の亜硫酸ガスは 0.2 ~ 0.3 %、土硫鉱の場合は 1.3 ~ 1.4 % と異なるが、それぞれの燃焼ガスは含有亜硫酸ガスに対して  $\text{SO}_2$  を 3 ~ 4 % 含んでいる。

次に工程図によつて本発明の方法を説明する。

第 1 図は亜硫酸ガス含有排ガスからの排脱による硫酸アンモニウム回収方法の総括的工程を示す一態様である。図の装置は例示であつて、本発明の方法は図示の装置に限定されるものではない。尚、第 1 図においては説明に便なため吸収と酸化を別装置で行なう例を示した。

ボイラー加熱炉等からの煙道ガスは、通常 150 ~ 180 ℃ の温度で導管 1 を通つてガス冷

却器 2 の底部に供給され、導管 3 からの循環冷却水及び／或は導管 4 からの水量の補給水と接触させ、洗浄冷却した後、40～80℃の温度で抜き出され導管 5 より吸収塔 6 の底部に供給する。吸収塔 6 において酸化塔 9 から溢出してくる pH 2.5～6.5、40～95℃の硫酸アンモニウム—硫酸アルカリ吸収液と向流または多段で接触させ、亜硫酸ガスを吸収除去する。この吸収工程では排ガス中の亜硫酸ガスは効果良く吸収除去され、排ガスは浄化される。浄化されたガスは導管 7 より取り出し、再加熱器 8 にて約 80～150℃まで加熱して上昇拡散力を補った後、大気に放出される。吸収塔 6 で亜硫酸ガスを吸収した液はポンプによつて酸化塔 9 へ導入管 10 を通して送り、酸化塔 9 で溶液に吸収されている亜硫酸ガスは導管 11 より供給される空気で酸化され硫酸成分となる。酸化工程で処理された溶液の一部は導管 12 より抜き取りアンモニア中和槽 15 に送り、導管 16 より供給されるアンモニアにより所定の pH 5

特開 昭51-122699(5)  
～7迄に中和させる。中和槽 15 の処理液の一部は導管 17 より硫酸アンモニウム濃縮、晶析工程 19 に残部は導管 18 より吸収塔 6 に循環する。硫酸アンモニウム回収工程 19 で濃縮して晶析された硫酸アンモニウムは 21 より取り出される。硫酸アンモニウム晶析分離後の母液は導管 20 を通して母液槽 22 を経て導管 23 により吸収塔 6 に、また一部は冷却器 2 に循環する。

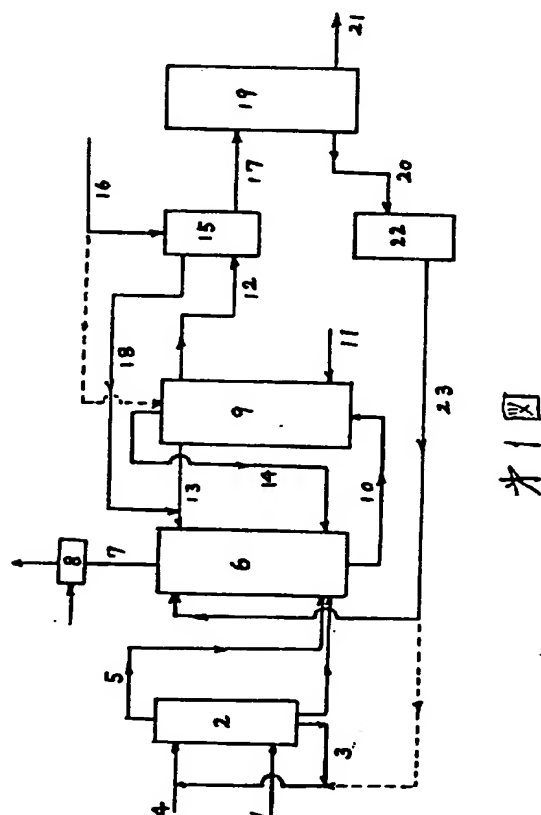
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明を説明するための系統図である。

特許出願人 千代田化工建設株式会社

代理人 弁護士 田 丸 謙

- 15 -



- 16 -

#### 5. 添付書類の目録

明 細 書	1 通
図 面	1 通
願 書 副 本	1 通
委 任 状	1 通

#### 6. 前記以外の発明者

住所 東京都世田谷区根上水 4 - 1 - 1 - 303  
氏名 竹 内 千 郷  
住所 神奈川県横浜市磯子区汐見台 2 - 7 - 7 - 2707  
氏名 金 井 俊 夫

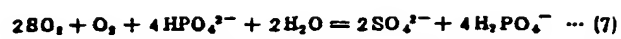
手続補正書 (自 発)

昭和50年 6月17日

特許庁長官 斉藤英雄 殿

特開 昭51-122699(6)

び(8)式を下記の通り訂正する。



(以上)

- 1 事件の表示 特願昭50-47420  
2 発明の名称 亜硫酸ガス含有排ガスから硫酸アンモニウムを回収する方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
(528) 千代田化工建設株式会社

4 代理人

東京都港区西新橋1-18-6 宝宝ビル

(5983) 弁理士 田 丸

電話(502-1526番)



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

明細書第10頁11行および12行の(7)および